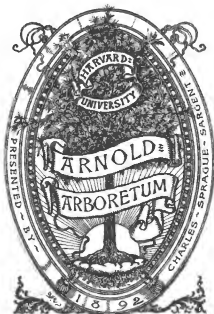
n


3 2044 106 469 737


HARVARD
UNIVERSITY
ARNOLD
ARBORETUM
PRESENTED ~ BY ~
CHARLES - SPRAGUE - SARGENT
1892

Über das

Palmendrachenblut.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BERN

von

Apotheker Karl Dieterich aus Helfenberg b. Dresden.

BERN, Februar 1896.

Auf Antrag des Herrn PROF. DR. TSCHIRCH von der Fakultät genehmigt und mit dem Imprimatur versehen.

Der Dekan der philosophischen Fakultät
Prof. Dr. Woker.

Bern, den 13. Februar 1896.

Einleitung.

Von der grofsen Anzahl Drachenblutsorten, welche sich vor Jahren im Handel befanden, kann heute nur noch das Palmendrachenblut aus Sumatra und Java in Betracht kommen. Es ist die einzige Sorte, welche augenblicklich gehandelt und verwendet wird. Dasselbe wurde, ebenso wie die anderen Handelsmarken botanisch und speziell chemisch untersucht. Eine ausführliche Arbeit über alle Drachenblutsorten, auch mit Angabe der Litteratur, erschien im Jahre 1887 von Hugo Lojander und beschränke ich mich daher an dieser Stelle darauf die für die Untersuchung des sumatranischen Drachenblutes in Frage kommenden Untersuchungsresultate kurz anzuführen.

Melandri (Brandes Archiv 1828 Bd. XXV. S. 193, Nuovi saggi della Ces. Ac. d. Scienz. d. Padova) macht auf Grund eigner Arbeiten die ältesten Angaben über Drachenblut. Er löste das Drachenblut mit Schwefelsäure einerseits und Salzsäure andererseits und gofs die Solution in Wasser ein. Er hielt das ausfallende Produkt für eine Verbindung der betreffenden Säure mit dem Drachenblut, also für einen Ester und sprach schliefslich diese Verbindung für ein Alkaloid an: „Draconin, Dracenin oder Dracin".

Herberger (Buchner's Repert. Bd. XXXVII S. 117 u. Bd. XL S. 138) fand im Körnerdrachenblut:

90,7	Proz	amorphes, saures Harz
3,0	„	Benzoesäure
3,7	„	Calciumphosphat
2,0	„	fette Substanz
1,6	„	Calciumoxalat.

Das sauer reagierende, amorphe Harz benannte er Draconid. Die alkoholische Lösung wird nach H. durch verschiedene Metallsalze rot und violett gefällt. Auch H. hielt die aus der Lösung des Harzes in Schwefel- oder Salzsäure mit Wasser ausfallende Verbindung für einen Ester der betreffenden zum Lösen verwendeten Säure.

Johnston (Philos. Transakt. 1839 p. 134 und Journal der prakt. Chemie Bd. XXVI S. 145) stellt für das durch Lösung in Aether gereinigte Drachenblut die Formel $C_{20} H_{20} O_4$ auf.

Dobbie und Henderson untersuchten zahlreiche Sorten, auch solche, die von Euphorbiaceen herstammten und fanden Benzoesäure und Zimmtsäure. Für das gereinigte rote Harz stellten sie die Formel $C_{18} H_{18} O_4$ auf.

Glénard und Boudault (Archiv d. Pharm. 1844, 39, 324) untersuchten die Produkte der trockenen Destillation von Sanguis Draconis und erhielten ein leichteres und ein schwereres Oel, letzteres sauer reagierend. Sie benannten das leichtere Oel (sp. Gew. 0,877, Sdp. 125—127⁰) Dracyl und stellten Chlordracyl $C_{16} H_6 Cl_4$ dar. Das Dracyl selbst hatte nach Gl. und B. die Formel $C_{16} H_{10}$. Mit Salpetersäure erhielten sie ein nach Bittermandelöl riechendes Produkt, welches an Wasser Dracylsäure abgab, resp. deren Nitroverbindung $C_{16} H_{12} O_4 N_2 O_4$.

Ebendieselben (Archiv d. Pharm. 1845, 43, 347) destillierten das Dracyl mit Wasserdämpfen über Kali und erhielten so reines Dracyl, der Rückstand wurde Draconyl genannt. Ersteres $C_{14} H_{18}$, letzteres $C_{14} H_{14}$. Das Nitrodracyl roch nach Bittermandelöl, das Nitrodraconyl bildete eine weisse, käsige Masse.

Blumenau (Archiv d. Pharm. 1865, 123, 285 und 1849, 57, 324) fand bei der Oxydation des Drachenblutes mit konzentrierter Salpetersäure Oxalsäure, mit verdünnter Salpetersäure ein Produkt, das er Benzoesalpetersäure nannte.

Willbrand und Beilstein (Archiv d. Pharm. 1865, 123, 285) haben die von Glénard und Boudault gefundene Dracylsäure, resp. deren Nitroverbindung einer näheren Untersuchung unterworfen und konstatiert, dafs dieselbe eine der Paranitrobenzoesäure isomere Verbindung sei und direkt aus Toluol und Salpetersäure entstehe. Den Rückschlufs, dafs diese Paranitrobenzoesäure das Vorhandensein von Toluol in den Produkten der trockenen Destillation beweist, zogen diese Forscher nicht.

Blyth und Hoffmann wiesen 1844 nach, dafs Dracyl und Draconyl, wie es Glénard und Boudault beschrieben hatten, identisch sei mit Metastyrol und Toluol, bestätigten somit die Arbeit von Willbrand und Beilstein, welche die Nitrodracylsäure für identisch mit Nitrobenzoesäure hielten.

Hlasiwetz und Barth (Archiv d. Pharm. 1866, 127, 163) fanden bei der trockenen Destillation des Stangendrachenblutes Metastyrol $C_{16} H_8$, Toluol und Benzoesäure, ein weiterer Beweis, dafs Dracyl, Draconyl und Dracylsäure nur unreines Metastyrol, Toluol und Benzoesäure waren.

Die Kalischmelze lieferte Paraoxybenzoesäure, Protocatechusäure, Benzoesäure, Phloroglucin. Gleichzeitig mit der Identifizierung des

Dracyls, Draconyls und der Dracylsäure mit Metastyrol, Toluol und Benzoesäure sprach Flückiger die Vermutung aus, dafs die bei der trockenen Destillation von Glénard und Boudault erhaltenen sauren Anteile — von ihnen als schwereres Oel bezeichnet — Phenole und zwar Phenol und Pyrogallol seien.

Boetzsch fand bei der Reduktion des Drachenblutes mit Zinkstaub Styrol, Toluol, Aethylbenzol, sowie verschiedene nicht näher charakterisierte, flüssige Verbindungen.

Flückiger und Herberger wiesen Benzoesäure nach, nicht aber Zimmtsäure, entgegen Dobbie und Henderson, welche Zimmtsäure fanden (Pharm. Journ. and Transact. XIV p. 361).

Hirschsohn stellte (1877) eine Tabelle zur Identifizierung der einzelnen Sorten vermittelst der Metallsalzfällung und ihrer Farbe auf. Diese Arbeit kommt jedoch hier nicht in Betracht.

Lojander (Beiträge zur Kenntnis des Drachenblutes, Strafsburg 1887) hat alle Sorten sowohl in ihrer geschichtlichen Entwickelung, als auch Abstammung und Gewinnung beschrieben, so dafs ich mich unter Hinweis auf die ausführliche Arbeit desselben darauf beschränke, die wichtigsten Momente anzuführen. Lojander berichtet über:

Ostindisches Drachenblut von Daemonorops Draco Blume, sogenanntes Drachenblut. Diesem stellt er gegenüber die Dracaenadrachenblute von:

Dracaena Draco L (Canarische Inseln und Madeira),
Dracaena Ombet Kotschy et Peyritzsch (Aegypten).
Dracaena Cinnabari Balfour fil. (Sokotra).

Die chemische Zusammensetzung wird von folgenden Sorten abgehandelt:

Canarisches Drachenblut (Dracaena Draco L).
Drachenblut von Dracaena Chizantha Baker.
Palmendrachenblut von Daemonorops Draco Bl. und
Socotrinisches Drachenblut von Dracaena Cinnabari B. f.

Letzteres, die socotrinische Sorte, untersuchte Lojander selbst und fand den Schmelzpunkt bei 70⁰, aufserdem Unlöslichkeit in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Für das gereinigte rote Harz acceptiert er die schon früher aufgestellte Formel $C_{18} H_{18} O_4$.

Als Bestandteile des socotrinischen Drachenblutes giebt er an

Reines Harz	83,35
Gummi	0,7
In CS_2 löslich	0,48
Pflanzenreste	12,0
Mineral-Stoffe	3,5

Produkte der trockenen Destillation: Kreosol, Guajacol, Pyrocatechin.

Produkte der Oxydation mit KOH: Resorcin, Phloroglucin Pyrocatechin, Benzoesäure, Essigsäure.

Produkte der Oxydation mit NaOH: Pyrocatechin und Phloroglucin.

Produkte der Oxydation mit HNO_3: Picrinsäure und Metanitrobenzoesäure.

Schliefslich zieht Lojander den Schlufs, dafs das socotrinische Drachenblut den Gegensatz zum Palmendrachenblut bildet und dafs ersteres dem Guajakharz, leszteres der Benzoe ähnelt.

Was nun das von mir zur Untersuchung herbeigezogene Palmendrachenblut aus Java und Sumatra betrifft, so habe ich die einschlägige Litteratur, soweit sie die Chemie berührt, schon oben aufgeführt und geht daraus hervor, dafs alle gemachten Untersuchungen teils mit dem Roh-, teils mit dem durch Lösen in Aether gereinigten Harz angestellt worden sind. Es sei dies hier besonders hervorgehoben, da das gereinigte Harz und auch die Rückstände Gemenge mehrerer wohl charakterisierter Körper sind, wie meine Ausführungen zeigen werden. Die früher erhaltenen chemischen Resultate geben somit, da sie mit Gemengen und nicht mit reinen Körpern ausgeführt wurden, keinen Einblick in die wirkliche Zusammensetzung des Drachenblutes.

Der sumatranische und javanische Drachenblutbaum: D a e m o n o r o p s D r a c o B l u m e ist eine Rottanpalme, welche einen nur wenige cm dicken Stamm besitzt; letzterer wird aber oft über 100 m lang und kriecht über andere Bäume hinweg. Der Stamm besitzt Stacheln, die Blätter sind regelmäfsig paarig gefiedert und mit einem peitschenartigen Fortsatz der Mittelrippe versehen. Der Fruchtstand ist eine Traube von prachtvoll roter Farbe; die eiförmigen Früchte sind mit Schuppen bedeckt, zwischen denen der rote Saft freiwillig austritt. Die Deckschüppchen finden sich reichlich im Rückstand eines Drachenblutauszuges.

Nach L o j a n d e r, welcher seine Angaben R u m p h i u s entlehnt (Rumphius, Herbar. amboin. Amstelodani 1741—1755) werden aus einer Palme Rottang-Djernang drei Sorten gewonnen: Die erste wird durch Schütteln der Früchte in Säcken hergestellt, darauf das Harz in der Sonne erweicht und in Stäbchen oder Kugeln geformt und so in den Handel gebracht. Nach sumatranischer Art wickelt man sie in Blätter von Licuala-Arten und umschnürt das

Ganze mit Grashalmen. Dies ist die teuerste Sorte. Die zweite wird durch Auskochen der schon geschüttelten Früchte gewonnen. Die dritte wird hergestellt, indem man die Abfälle schmilzt und in Kuchen formt.

Heute bringt man die Stäbchenform in Handel und zwar als beste und erste Sorte. Diejenige in Massa ist, wie ich aus eigener Erfahrung berichten kann, so unrein und verfälscht, dafs sie für wissenschaftliche Untersuchungen unbrauchbar ist.

Weitere interessante Angaben nach eigner Anschauung finden sich über das indische Drachenblut in dem Werke von A. Tschirch „Indische Nutz- und Heilpflanzen". Tschirch, welcher persönlich die Drachenblutbäume beobachtete und dieselben in obigem Werk beschreibt und abbildet, sagt folgendes:

„Auch das indische Drachenblut stammt bekanntlich von einem Rottan: Daemonorops Draco Bl. (Auf Malaiisch Djernang, Djerenne in Makassar). Ich sah solches in schönen Stücken in Singapore und erfuhr dort, dafs das Dragons-Blood besonders an der Ost-Küste Sumatras, von Jambie, Palembang und Siak dahin gelangt und dafs man es im Handel oft in grofsen Krusten von 15—20 Katties (1 Kattie = 617,6 g) antrifft, von denen die beste, sogenannte Prenia-sorte das direkt ausgeflossene, die zweite, schlechtere Sorte das durch Auskochen der Früchte gewonnene Harz darstellte. Aufser in Lumps (= Klumpen) findet man aber das Drachenblut auch in Reeds d. h. den charakteristischen, in Palmblattstreifen gehüllten Stengeln, die nach den von mir eingezogenen Erkundigungen aus den gepulverten Klumpen durch Kneten hergestellt werden."

I. Das Rohharz.

Das von mir zur Untersuchung herangezogene Drachenblut war die Handelssorte „in bacillis". Die Stengel selbst waren in Blätter und zwar (wie Herr Prof. Pfitzer in Heidelberg gütigst konstatierte) in Blätter einer Licuala-Art eingewickelt und oben und unten mit Rottanhalmen zugebunden. Das Harz war von der Firma Gehe & Co. bezogen.

Dasselbe stellte aufsen dunkle, auf dem Bruche hochrote Stücke dar, die weder unter der Lupe, noch unter dem Mikroskop krystallinische Beschaffenheit erkennen liefsen. Gepulvert wurde das Drachen-

blut bedeutend heller in der Farbe und zeigte unter der Lupe zahlreiche Verunreinigungen, Holz und Deckschüppchen, letztere von den Früchten herstammend. Der Schmelzpunkt des Harzes lag bei 70°; es schmolz zu einer prachtvoll roten, fast klaren Masse zusammen, zeigte aber auch nach dem Erkalten keine krystallinische Beschaffenheit. In Alkohol und Aether war es leicht löslich, teilweise in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Petroläther; keine der Lösungen zeigte wahrnehmbare saure Reaktion. Salpeter- und Salzsäure lösten das Harz beim Erhitzen, Schwefelsäure schon in der Kälte. Die sauren Lösungen liefsen in Wasser das Rohharz unverändert in Lösungsverhältnissen und Schmelzpunkt fallen. Bei längerer Einwirkung von Säuren nimmt das in Wasser ausgefallene, gut ausgewaschene Harz einen brenzlichen Geruch — besonders bei Verwendung von Schwefelsäure — an und zeigt auch im Aeufseren Veränderung. In keinem Fall konnte ich nach sorgfältigem Auswaschen die zur Lösung verwendeten Säuren in dem gefällten Harz selbst nachweisen. Es sei dies besonders hervorgehoben, da Melandri und Herberger — wohl infolge von oberflächlichem Auswaschen — das ausgefallene Harz für einen Ester der betreffenden Säure hielten. Ersterer sprach das ausgefallene Produkt sogar für ein Alkaloid an. (Vergl. die Einleitung.)

Ich stellte mit dem gepulverten Rohharz folgende Vorversuche behufs Orientierung an:

I. Prüfung auf flüchtige Substanzen, Oele, Kohlenwasserstoffe etc. Mit ungefähr zwei Kilo des fein gepulverten Rohharzes beschickte ich eine geräumige Destillier-, sogenannte Etagenblase in der Weise, dafs auf 3 Siebböden übereinander das Harz ausgebreitet lag und so den durchstreichenden gespannten Dämpfen volle Fläche zur Einwirkung bot. Selbst nach 12 stündiger Einwirkung konnte aus dem Destillat nicht die geringste Spur einer flüchtigen Substanz erhalten werden, das Destillat war ungefärbt, roch etwas brenzlich und reagierte neutral.

II. Prüfung auf freie Säuren. Die ätherische Lösung der Droge schüttelte ich im Scheidetrichter mit einer sehr verdünnten Kalilauge 1 : 1000 einerseits und einer ebenso verdünnten Kaliumkarbonatlösung andererseits aus. Nach Trennung beider Schichten zersetzte ich sowohl die Kalilauge, als die Kaliumkarbonat-

lösung und schüttelte die saure Flüssigkeit mit Aether und Petroläther aus. In keinem der beiden Fälle konnte ich freie Säuren nachweisen.

III. Prüfung auf aldehyd- und ketonartige Körper. Die ätherische Lösung der Droge schüttelte ich mit einer konzentrierten Sulfitlauge aus, um eventuell vorhandene Aldehyde oder Ketone als Doppelverbindungen mit saurem Natriumsulfit in Lösung zu erhalten. Die mit Schwefelsäure zersetzte Sulfitlauge gab nach dem Vertreiben der schwefeligen Säure an Aether keinen Körper von Aldehyd- oder Ketonnatur ab.

Nachdem es mir nicht gelungen war, auf diesem Wege das Rohharz in verschiedene Bestandteile zu zerlegen, versuchte ich vermittelst der oben angeführten Lösungsmittel einen Weg zu finden, der dem Rohharz verschiedene Substanzen zu entziehen gestattete. Ich bemerkte hierbei, dafs die ätherische Lösung des Drachenblutes auf Zusatz von absolutem Alkohol allmählich einen rein weifsen, amorphen Körper fallen liefs. Wurde nach längerem Stehen und Uebersättigen mit absolutem Alkohol von diesem weifsen Körper abfiltriert, der Aether-Alkohol abgezogen, und das zur Trockne gebrachte Filtrat mit Petroläther behandelt, so ging ein gelbes Harz in den Petroläther über, welcher abgedampft eine kolophoniumartige Masse hinterliefs. Nach dem Erschöpfen des roten Harzes mit Petroläther resultierte dasselbe rein als prachtvoll roter Körper, der im Gegensatz zum Ausgangsmaterial ganz klar und durchsichtig war und ein fast hellrotes Pulver gab. Bei der Behandlung der Rückstände, welche bei der ersten Operation (Lösen des Rohharzes in Aether) geblieben waren, mit siedendem Alkohol wurde denselben ein braunes, ätherunlösliches Harz entzogen. Dasselbe wurde durch Eingiefsen der alkoholischen Lösung in Aether gereinigt.

An der Hand dieser Ergebnisse war es mir nicht schwer, einen möglichst kurzen Weg zu finden zur Herstellung der einzelnen Körper, er war in den Grundzügen schon gegeben und gestattete bei Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel eine fast quantitative Trennung der vier Körper.

Der zuerst erhaltene Körper, ein weifses Harz, hat auf Grund der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen von Tschirch den Namen Dracoalban erhalten.

Inwiefern dieser an das Alban des Guttapercha (Tschirch und Österle Arch. d. Pharm. 1892) erinnernde Name gerechtfertigt ist, werde ich am Ende der Untersuchungsergebnisse erörtern.

II. Weisses Harz Dracoalban.

Zur Reindarstellung des Dracoalbans löste ich ca. 2 Kilo fein gepulvertes Drachenblut in Aether und erschöpfte es im Perkolator solange, als noch der Aether gefärbt ablief. Der Aether wurde bis zur Hälfte des Volumens abgezogen und die doppelte Menge absoluten Alkohols hinzugefügt. Schon nach kurzer Zeit fiel das weifse Dracoalban in reichlichen voluminösen Flocken aus. Dasselbe wurde auf dem Filter ausgewaschen, bis es farblos geworden und zur Reinigung wieder in Aether gelöst. Um auch die letzten Spuren des in Kalilauge löslichen roten Harzes zu entfernen, schüttelte ich die ätherische Lösung wiederholt mit wässriger Kalilauge aus, trennte beide Schichten und filtrierte die so behandelte Dracoalbanlösung in absoluten Alkohol, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt waren. Auf diese Weise resultierte das Dracoalban völlig weifs und rein.

Will man auch die drei anderen Körper zugleich darstellen, so ist dieser Weg der praktischste; hat man nur Dracoalban herzustellen, so kann man auch das Drachenblut direkt mit Petrolaether behandeln und diese Lösung in Alkohol eingiefsen. Man erhält so als Nebenprodukt das gelbe, kolophoniumähnliche Harz. Auch kann man Drachenblut mit wässrigem Kali ausziehen und den Rückstand mit Aether behandeln. Letztere Methode liefert eine gute Ausbeute, da das weifse und gelbe Harz in Alkali völlig unlöslich sind, freilich geht die Hauptmenge, das reine rote Harz — wenn man es als solches, also nicht zersetzt gebrauchen will — verloren. Die Ausbeute des Dracoalbans ist der Menge nach, da dasselbe sehr voluminös und leicht ist, sehr gering; es lieferten zu verschiedener Zeit bezogene Rohharze nur bis höchstens 2,5 Proz. Dracoalban, je nach Beschaffenheit der Droge. Das Drachenblut, welches nicht in Stengeln, sondern in massa in den Handel kommt, liefert kaum merkliche Spuren des weifsen Körpers, da es wie schon oben erwähnt, stark verfälscht ist. Es ist vielleicht nicht zu viel behauptet, wenn ich den Gehalt an Dracoalban für ein Charakteristicum der Echtheit und Unverfälschtheit der Droge anführe.

Das Dracoalban stellt ein völlig weifses, sehr leichtes, auf Wasser schwimmendes, amorphes Pulver dar, welches beim Reiben so stark elektrisch wird, dafs die einzelnen Partikelchen fast meterweit springen und das Einfüllen des Körpers nach dem Zerreiben in ein Gefäfs unmöglich machen.

Einen genauen Schmelzpunkt konnte ich nicht feststellen, da das Dracoalban bei 192—193° nur erweichte und dann nicht schmolz, sondern sich unter Schwärzung zersetzte und über 200° zu verkohlen begann. Die Löslichkeitsverhältnisse sind folgende:

Aether	löslich	Methylalkohol	unlösl.	Toluol	löslich
Essigäther	unlösl.	Amylalkohol	„	CS_2	„
Petroläther	löslich	Benzol	löslich	Aceton	„
Aethylalkohol	unlösl.	Chloroform	„	Eisessig	unlösl.

Kalilauge unlöslich, Phenol löslich.

Ich versuchte weiterhin, das Dracoalban zu krystallisieren, indem ich konzentrierte Lösungen herstellte und dieselben im Eiskeller mitten in's Eis einbettete und 8 Tage stehen liefs. Ich versuchte es mit folgenden Lösungsmitteln: Petroläther, Aether, Benzol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Aus diesen Flüssigkeiten war das Dracoalban amorph ausgefallen und auch fortgesetzte Krystallisationsversuche gaben nicht das gewünschte Resultat.

Zur Ergründung der chemischen Natur des Dracoalbans führte ich folgende Elementar-Analysen und Versuche aus.

I. Elementaranalysen des Dracoalbans. Dasselbe im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt ergab folgende Zahlen:

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_{10}O$
C	70,27	70,23	70,0
H	11,72	11,66	11,6
O	18,01	18,11	18,4

Es berechnet sich aus diesen Zahlen die einfache Formel auf: $C_5H_{10}O$.

II. Molekulargewichtsbestimmung des Dracoalbans. Dieselbe ergab, ausgeführt nach der Raoult'schen Methode: Erstarrungspunkterniedrigung von Phenol im Mittel aus 4 Bestimmungen:

Gefunden:	Berechnet für $4 \times C_5H_{10}O$ (= 86)
342,5	344,0

Da nach der Elementaranalyse die einfache Formel des Dracoalbans $C^5 H_{10} O$ beträgt und die Molekulargewichtsbestimmung 342,5 ergab, so ist die Molekularformel dieses Körpers das vierfache der einfachen Formel, demnach $C_{20} H_{40} O_4$.

III. Verseifungsversuche mit Dracoalban. Das Dracoalban wurde mit wässeriger Kalilauge, in der es (siehe obige Tabelle) unlöslich ist, sorgfältigst angerieben und fast einen Monat lang mit gespannten Dämpfen erhitzt. Nach dem Abfiltrieren und Zersetzen des Filtrates mit Säure ging nichts in den Aether über; die Lauge hatte also nichts vom Dracoalban aufgenommen und noch viel weniger dasselbe verseift. Das auf dem Filter zurückgebliebene Harz war unverändert in seiner ursprünglichen Form geblieben. Eine zu gleicher Zeit eingeleitete alkoholische Verseitung lieferte negatives Resultat. Auch Kalilaugen verschiedener Stärke blieben ohne Einwirkung. Ich versuchte weiterhin vermittels Säure eine Spaltung zu erzielen und probierte im Reagenzrohr die Löslichkeit des Dracoalbans in Schwefel- nnd Salzsäure. Letztere nahm selbst beim Erhitzen nichts auf, Schwefelsäure löste nicht, sondern verkohlte das Harz. Ich rieb trotzdem eine gröfsere Menge des Dracoalbans im Mörser mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmte und fügte neue Mengen konzentrierter Säure hinzu. Auch auf diese Weise wurde keine Lösung erzielt, das Harz schwamm auf der Säure und die geringen Mengen, welche eine Veränderung erlitten, verkohlten ohne vorherige Lösung. Trotzdem gofs ich die Schwefelsäure vom unberührten Dracoalban ab und zwar in Wasser. Letzeres schüttelte ich mit Aether und Petroläther aus, ohne auch nur eine Spur in Lösung zu bekommen.

Somit war es mir nicht gelungen, eine Hydrolyse herbeizuführen und ist die „Ester"-Natur beim Dracoalban ausgeschlossen.

IV. Acetylierungsversuch des Dracoalbans. Ungefähr 5 gr des Dracoalbans erhitzte ich am Rückflufskühler mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas frisch geschmolzenem Natriumacetat. Trotzdem ich die Einwirkung auf mehrere Tage ausdehnte, war die Einführung des Acetylrestes nicht erfolgt. Das Filtrat in Wasser eingegossen und letzteres mit Aether ausgeschüttelt, hinterliefs beim Verdunsten des Aethers keinen Rückstand. Nach diesem Versuch ist auch die „Alkohol"-Natur beim Dracoalban ausgeschlossen.

V. Verhalten gegen salzsaures Hydroxylamin. Einige Gramm des (stickstofffreien) Dracoalbans erwärmte ich mit wässeriger salzsaurer Hydroxylaminlösung unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge, um es eventuell in einen Stickstoff enthaltenden Körper, ein Ketoxim oder ein Acetoxim überzuführen. Nach den Vorversuchen mit dem Rohharz war mit Sulfitlauge ein aldehyd- oder ketonartiger Körper nicht erhalten worden; es war auch bei dieser Manipulation nicht möglich aus dem Dracoalban einen stickstoffhaltigen Körper darzustellen. Dasselbe wurde jedesmal unverändert wieder erhalten. Auch gab es mit fuchsinschwefliger Säure keine Farbenreaktion auf Aldehyde.

VI. Verhalten gegen salzsaures Phenylhydrazin. Im Falle Hydroxylamin — weil wasser- und alkohollöslich — auf das in Wasser und Alkohol völlig unlösliche Dracoalban nicht hätte einwirken können, machte ich den Versuch mit dem in Aether ebenso, wie Dracoalban, löslichen salzsauren Phenylhydrazin. Die ätherische Lösung des letzteren wurde mit einer konzentrierten Lösung des ersteren vermengt und mehrere Tage am Rückflufskühler erwärmt. Auch hier konnte kein stickstoffhaltiger Körper: ein Hydrazon, erhalten werden. Nach diesen beiden Versuchen scheint auch die „Aldehyd“ und „Keton“-Natur beim Dracoalban ausgeschlossen zu sein.

VII. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure. Im Falle im Dracoalban zwei Alkoholreste durch Sauerstoff oder zwei Kohlenwasserstoffreste in ähnlicher Bindung, wie bei Aethern, vorhanden wären, müfste durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Spaltung in dem Sinne erfolgen, dafs ein alkoholartiger Körper und ein jodiertes Radikal resultierte. Selbst nach tagelanger Einwirkung einer starken, frischbereiteten Jodwasserstoffsäure konnte ich nicht einmal die Lösung von auch nur Spuren des Ausgangsmaterials konstatieren.

VIII. Verhalten gegen Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr bei 180°. In einem sorgfältig zugeschmolzenen Rohr, welche einige Gramme des Dracoalbans und, zu einem Drittel gefüllt, starke Kalilauge enthielt, erhitzte ich diese Mischung fast 24 Stunden lang im Kanonenofen auf 180°. Das Dracoalban hatte eine geringe Bräunung erfahren, der Filterrückstand sowohl, wie die aus dem angesäuerten Filtrat durch Aus-

schütteln gewonnene Aetherlösung enthielt das Ausgangsmaterial unverändert. Dasselbe zeigte wieder folgende Löslichkeit:

Kalilauge: unlöslich,	Amylalkohol: unlöslich,
Aether: löslich,	Benzol: löslich,
Essigäther: unlöslich,	Toluol: „
Petroläther: löslich,	Choroform: löslich,
Alkohol: unlöslich,	Schwefelkohlenstoff: löslich,
Methylalkohol: unlöslich,	Eisessig: unlöslich,

Aceton: löslich.

IX. Verhalten gegen schmelzendes Kaliumhydroxyd. Ich schmolz in einem Nickeltiegel 100 g Kalium causticum fusum unter Zusatz einiger Tropfen Wasser. Der erste Versuch lieferte beim Eintragen des Harzes eine grofse Menge ungelöster Substanz. Der zweite Versuch löste bei Einhaltung einer höheren Temperatur fast die ganze Menge des allmählich eingetragenen Dracoalbans; die Schmelze in Wasser gelöst, filtriert und mit Säure übersättigt, gab an Aether schon deutlich durch den Geruch wahrnehmbare Essigsäure ab. Die wässrige Flüssigkeit gab mit $CaSO_4$ Oxalsäure-Reaktion.

X. Nitrierung des Dracoalbans mit Salpetersäure. Ich trug in starke, erwärmte Salpetersäure allmählich einige Gramm des Dracoalbans ein. Es erfolgte unter heftiger Reaktion und Entwickelung von NO-, resp. NO_2-Dämpfen fast völlige Lösung, nur ein ganz kleiner Teil blieb als dunkle, unlösliche Masse zurück. Ich gofs die klare Lösung in Wasser ein und sammelte das flockig ausfallende Nitroprodukt auf einem Filter. Nach sorgfältigem Auswaschen — Diphenylamin gab mit den letzten Waschwässern keine Blaufärbung mehr — trocknete ich das Nitrodracoalban und bestimmte seine Eigenschaften. Dasselbe war ein gelbes amorphes, geruchloses Pulver, welches nach der bekannten Methode: Schmelzen mit Natrium, Nachweis des gebildeten NaCN als $Fe_4(FeCN_6)_3$, starke Stickstoffreaktion gab, auf dem Platinblech mit hellem Lichte schnell verbrannte und nun im Gegensatz zum Ausgangsmaterial sowohl in Alkalien als auch in Alkohol (heifs) löslich war. Ich reinigte das Nitroprodukt durch wiederholtes Lösen in verdünnter Kalilauge und Ausfällen mit Säure. Dasselbe war aschefrei.

XI. Reduktion des Nitrodracoalbans zur Amidoverbindung. Um noch vor der Elementaranalyse des Nitrodracoalbans ungefähr einen Anhalt zu bekommen, ob ein Mono-, Di- oder Trinitroderivat entstanden sei, nahm ich die Reduktion in saurer Lösung zu den korrespondierenden Mono-, Di- oder Triaminen vor. Da letztere durch bestimmte Reaktionen ausgezeichnet sind, war es vielleicht möglich, einen Schlufs auf die Nitroverbindung als Ausgangsmaterial zu ziehen.

Zuerst konstatierte ich, dafs hier überhaupt keine aliphatische, sondern eine aromatische Verbindung vorlag, dadurch, dafs ich auf das Nitroprodukt salpetrige Säure einwirken liefs. Das Nitrodracoalban wurde zu diesem Zwecke in verdünntem Kali gelöst und Natriumnitrit und Schwefelsäure zugefügt. Nach längerer Einwirkung wurde abfiltriert und das Filtrat im Ueberschufs mit Alkali versetzt: Es trat weder eine Rotfärbung von Nitrolsaurem Kali, noch eine Blaufärbung von Pseudonitrolsaurem Kali ein, sondern eine schwache Gelbfärbung.

Die Reduktion der Nitroverbindung bewerkstelligte ich so, dafs ich in eine heifse Mischung von Zinn und Essigsäure das fein zerriebene Nitrodracoalban eintrug. Die Einwirkung war eine sehr langsame, erst nach langem Erhitzen und öfterem Regenerieren der Reduktionsflüssigkeit trat Lösung ein. Das Filtrat liefs in Wasser einen fast weifsen, voluminösen Niederschlag fallen, der nun im Gegensatz zum Ausgangsmaterial basische Eigenschaften angenommen hatte. Das Amidodracoalban war in Kalilauge unlöslich, leicht löslich in verdünnten Säuren, aus denen es durch Kalilauge ausgefällt wurde. Blei- und Platinchlorid gaben ebenfalls Fällungen — das erstere eine weifse, das letztere eine gelbe.

XII. Acetylierung des Amidodracoalbans. dieDa Amidoverbindungen mit dem Acetylrest meist gut krystallisierende Verbindungen geben, so liefs ich auf das Amidoprodukt Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenes Natriumacetat einwirken. Das in Wasser gegossene Produkt wurde sorgfältig ausgewaschen, bis das Waschwasser, mit etwas Natronlauge eingedampft, keine Kakodylreaktion mehr mit arseniger Säure gab, und ein Teil in Essigsäure gelöst und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Selbst bei einer Kälte von — 10° fiel das acetylierte Amidodracoalban amorph

aus. Der andere Teil wurde zum Nachweis einer Acetylgruppe mit Kali verseift und mit Phosphorsäure destilliert. Schon beim Erhitzen mit Phosphorsäure im Reagensglas trat der Essigsäuregeruch auf. Das Amidodracoalban war also übergegangen in Acetylamidodracoalban.

XIII. Untersuchung der Amidogruppen.

a) *Monamine.* Ich erwärmte eine geringe Menge des Amidodracoalbans mit Natronlauge und Chloroform, ohne jedoch einen Geruch, noch Isonitril wahrnehmen zu können. Mit Schwefelkohlenstoff erwärmt zur Bildung einer Sulfoverbindung trat beim Destillieren mit Phosphorsäure kein Geruch auf, der auf eine senfölartige Verbindung hätte schliefsen lassen.

b) *Di- und Triamine.* Die alkoholische Lösung des Amidodracoalbans versetzte ich mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung und liefs ruhig stehen. Schon nach kurzer Zeit zeigte die Flüssigkeit eine Rötung, welche schliefslich zu einer intensiv roten Farbe wurde.

Leider hatte ich nicht Material genug, um auch die Einwirkung von salpetriger Säure zu untersuchen und zu konstatieren, ob eine Diazotierung oder Bildung von Nitrosamin oder von Farbstoffen erfolgt war. Immerhin konnte ich aus der Eisenchloridreaktion auf ein Polyamin schliefsen und das umsomehr, als durch die Einwirkung von kochender Salpetersäure meist Trinitroderivate entstehen, welche bei der Reduktion Polyamine geben.

Die folgende Elementaranalyse bestätigte meine Vermutung.

XIV. Elementaranalyse des Nitrodracoalbans. Die Stickstoffbestimmung desselben nach der volumetrischen Methode von Dumas ergab:

0,142 g Substanz: 9,05 Proz. N.

Es berechnet sich aus dieser Menge das Trinitroprodukt des Dracoalbans: $C_{20}H_{37}O_4(NO_2)_3$; dasselbe erfordert, auf diese Formel berechnet:

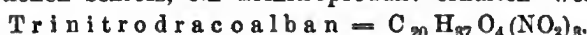
N = 8,9 Proz.
C = 50,82 „
H = 7,63 „

Eine zweite Verbrennung des Nitrodracoalbans, mit feinem Kupferoxyd gemischt und mit vorgelegter Kupferspirale — zur Reduktion der Stickoxyde — ergab folgende Zahlen:

C = 50,10
H = 7,35,

Diese Werte stimmen wiederum auf obige aus dem Trinitroprodukt berechneten Zahlen.

Das Resultat der Elementaranalyse des nitrierten Körpers läfst sich dahin zusammenfassen, dafs thatsächlich, wie ich aus den Amidoreaktionen schlofs, ein Trinitroprodukt erhalten worden war:

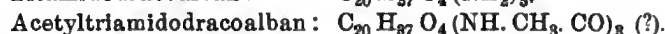

Trinitrodracoalban = $C_{20} H_{37} O_4 (NO_2)_3$.

Es kommen also dem Dracoalban selbst und seinen Derivaten folgende Formeln zu:


Dracoalban: $C_{20} H_{40} O_4$.


Trinitrodracoalban: $C_{20} H_{37} O_4 (NO_2)_3$.


Triamidodracoalban: $C_{20} H_{37} O_4 (NH_2)_3$.


Acetyltriamidodracoalban: $C_{20} H_{37} O_4 (NH. CH_3. CO)_3$ (?).

Da das Dracoalban in seinem Verhalten physikalisch und chemisch — auch in seinem Kohlenstoffgehalt — an das Alban, wie es O. Oesterle (Tschirch und Oesterle, Arch. d. Pharm. 1892) aus der Guttapercha isolierte, erinnert, so wählte Tschirch für dasselbe den Namen Dracoalban.

Das zweite von mir aus dem Drachenblut isolierte Harz wurde von Tschirch Dracoresen genannt, da es zu den sogenannten „indifferenten" Harzen, wie sie beispielsweise auch im Opopanax vorkommen (Tschirch und Baur, Arch. d. Pharm. 1895), gehört.

III. Gelbes Harz: Dracoresen.

Zur Darstellung des Dracoresens in gröfserer Menge — den Weg habe ich eingangs der Arbeit schon kurz erwähnt — verfährt man folgendermafsen:

Die ätherisch-alkoholische Drachenblutlösung, welche als Filtrat der Dracoalbanfällung erhalten wurde, dampfte ich nach Abzug des Aether-Alkohols zur Trockne ein und zog im Perkolator das gut zerriebene Harz mit heifsem Petroläther aus. Die rote Lösung mufste ich wiederholt sowohl durch dreifache Filter filtrieren, als auch mit wässriger Kalilauge ausschütteln, um sie ganz vom roten Farbstoff zu befreien. Alsdann resultierte eine gelbe Lösung des Dracoresens Es ist zu beachten, dafs beim Perkolieren das feingepulverte Harz am Boden zusammenläuft und für Petroläther nicht mehr durchgängig ist, auch von der Lösung nichts mehr abfliefsen kann. Ich mischte daher das gepulverte Harz vor der Perkolation mit feinem

Sand und erzielte so den Wegfall oben genannter unangenehmer Störungen. Das Perkolieren mit Petroläther dauerte bis zur Erschöpfung nicht sehr lange und hinterblieb das eigentliche reine rote Harz des Drachenblutes.

Will man Drachenblut nur auf Dracoresen verarbeiten, so kann man dasselbe mit Petroläther direkt ausziehen, diesen zur Trockne bringen und mit absolutem Alkohol aufnehmen. Auf diese Weise hinterbleibt das in Alkohol unlösliche Dracoalban, während das Dracoresen in alkoholischer Lösung resultiert. Nach dieser Methode nahm ich auch die Reinigung des vermittelst Petroläthers erhaltenen Dracoresens von den letzten Spuren Dracoalban vor.

Leider war es mir nicht möglich, (auch durch wochenlanges Trocknen über Chlorcalcium im Exsiccator und im Trockenschrank nicht) das Dracoresen pulverförmig zu erhalten. Der Petroläther wurde, wie von den meisten Harzen, kontinuierlich zurückgehalten und konnte erst durch tagelanges Einleiten von Wasserdämpfen entfernt und das Dracoresen spröd und pulverisierbar abfiltriert werden.

Es ist aus diesem Grunde praktischer, ganz von der Verwendung des Petroläthers abzusehen, vorausgesetzt, dafs man nur Dracoresen und nicht die übrigen Körper zugleich darstellen will. Man verfährt dann so, dafs man die ätherische Lösung des Drachenblutes bis zur wirklichen Erschöpfung mit wässerigem Kali ausschüttelt und die gelbe Lösung zur Trockne bringt. Letztere enthält nur noch Dracoalban und Dracoresen und trennt man beide, wie oben, mit absolutem Alkohol. Aber selbst aus Alkohol wird das Dracoresen nicht völlig hart erhalten, ein Durchleiten von Wasserdämpfen ist zur Reinigung in jedem Fall erforderlich.

In Pulverform stellt das Dracoresen ein hellgelbes, leicht schmelzendes Harz dar, welches beim Reiben nicht elektrisch wird und den Schmelzpunkt 74^0 hat, also etwa den gleichen wie das Rohharz. Das Dracoresen zeigt folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Aether:	löslich	Toluol:	löslich,
Petroläther:	„	Chloroform:	„
Essigäther:	„	CS_2:	„
Eisessig:	„	Alkohol:	„
Kalilauge:	unlöslich	Methylalkohol:	„
Benzol:	löslich	Amylalkohol:	„
Phenol:	„	Aceton:	„

Die Krystallisationsversuche mit Dracoresen fielen alle negativ aus; Schwefelsäure löst das Harz unter Schwärzung, dabei tritt ein brenzlicher Geruch auf und das Harz fällt in Wasser fast schwarz und verkohlt, jedenfalls völlig verändert aus. Es zeigte dann folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Aether: unlöslich.	Alkohol: schwer löslich.
Chloroform: löslich.	Petroläther: unlöslich.
Schwefelkohlenstoff: löslich.	Kalilauge: etwas löslich.

Das Dracoresen wird demnach durch Schwefelsäure zersetzt.

I. Elementaranalyse des Dracoresens. Dasselbe lieferte im Sauerstoffstrom über CuO verbrannt folgende Zahlen:

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_{13}H_{22}O$
C	80,70	80,50	80,63	80,40
H	10,70	10,69	10,66	11,2
O	8,6	8,81	8,71	8,24

II. Molekulargewichtsbestimmung des Dracoresens. Dieselbe ergab nach der Raoult'schen Methode im Mittel aus vier Bestimmungen:

Gefunden:	Berechnet für $2 \times C_{13}H_{22}O$ (= 194)
407,0	388,0

Wahrscheinlich kommt dem Dracoresen auf Grund der Elementaranalysen und der Molekulargewichtsbestimmung die Formel zu: $C_{26}H_{44}O_2$.

III. Verseifungsversuche mit Dracoresen Ich erhitzte das Dracoresen mit wässeriger Kalilauge einerseits, und alkoholischer Kalilauge andererseits Monate lang in gespannten Dämpfen, ohne dafs auch nennenswerte Mengen gelöst worden waren. Die Kalilauge liefs mit Säure übersättigt allerdings etwas Harz fallen, dasselbe erwies sich jedoch als unverändertes Dracoresen. Ich nahm zum Verseifungsversuch solches Dracoresen, welches noch nicht durch heifse Dämpfe vom Petroläther befreit worden war. Auch beim Durchleiten von heisfen Wasserdämpfen durch die alkalische, das Harz suspendiert enthaltende Flüssigkeit konnte ich keine Lösung erzielen. Allerdings gingen dabei flüchtige Stoffe über, leider in so geringer Menge und mit Petroläther — aus der Darstellung zurückgehalten — verunreinigt, dafs ich eine Elementaranalyse nicht machen konnte. Bei der Fraktion dieser flüchtigen

Flüssigkeit gingen zuerst die das Dracoresen schmierig machenden Anteile von Petroläther über, dann hörten die Fraktionen auf, um bei 200° wieder zu beginnen. Diese dunkel gefärbten Anteile von 200—215° rochen wahrnehmbar mentholartig und ich stellte, soweit es mir die geringe Menge Flüssigkeit gestattete, einige Reaktionen auf Menthol an.

Letzteres geht bei 217° über und war es also nicht ausgeschlossen, dafs diese Fraktion von 200—215° derartige Stoffe enthielt. Chloralhydrat und Salzsäure versetzte ich nach und nach mit einigen Tropfen der Fraktion und liefs die Mischung stehen. Nach einiger Zeit trat schwache Rotfärbung ein, was auf Menthol deuten würde.

Weiterhin löste ich einige Tropfen der Fraktion in Salpetersäure und liefs stehen: Nach einigen Stunden hatten sich 2 Schichten gebildet. Auch dies ist für Menthol charakteristisch. Bei Zugabe von Schwefelsäure zur Fraktion trat eine trübe Mischung ein, die immer dunkler wurde; am folgenden Tage hatten sich zwei Schichten gebildet, die obere müfste bei Anwesenheit von Menthol Menthen sein.

Da ich nicht genug Material für eine Verbrennung hatte, beschränke ich mich darauf, die obigen Reaktionen anzuführen, ohne behaupten zu wollen, dafs diese Fraktion wirklich Menthol enthielt, immerhin ist die Möglichkeit vorhanden, da ja das Menthol ein in pflanzlichen Produkten öfter vorkommender Körper ist.

Weitere Verseifungsversuche mit verdünnten und konzentrierten Säuren waren ebenfalls ohne Resultat.

Eine Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lieferte auch ein negatives Resultat. Das Dracoresen ist im wahrsten Sinne des Wortes ein „indifferentes“ Harz und scheint nach obigen Untersuchungen weder ein Ester, noch eine Säure, noch ein Alkohol, noch nach den Vorversuchen mit Sulfitlauge (vide No. I Rohharz) ein Aldehyd oder Keton zu sein.

Die Elementaranalyse ergab Sauerstoff und keinen Stickstoff. Ein Kohlenwasserstoff ist das Dracoresen demnach auch nicht.

Den Hauptbestandteil in Bezug auf Quantität bildet im Drachenblut das reine rote Harz, welches, wie die folgenden Erörterungen zeigen werden, ein Gemenge zweier Ester darstellt:

IV. Reines rotes Harz-Gemisch von Estern.

Zur Darstellung der unzersetzten Ester kann nur ein Weg eingeschlagen werden: Man löst das Rohharz in Aether, fällt das Dracoalban mit Alkohol und dampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird auf das sorgfältigste quantitativ mit Petroläther erschöpft, also vom Dracoresen befreit und dann getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene reine, rote Harz stellt eine schöne, rote, durchsichtige und amorphe Masse dar, die zerrieben ein hellrotes Pulver liefert. Den Schmelzpunkt erhielt ich bei 72°. Das Rohharz schmilzt bei 70°, die anderen Bestandteile scheinen also denselben herabzudrücken, obgleich ihre Schmelzpunkte höher liegen. In Schwefelsäure löst sich das Harz anfangs rot, später braun werdend und fällt in Wasser aus, jedoch nicht unverändert, da der Schmelzpunkt auf 115° gestiegen war.

Die Löslichkeitsverhältnisse des roten Harzes sind folgende:

Aether:	löslich	Schwefelkohlenstoff:	löslich
Essigäther:	unlöslich	Chloroform:	schwer löslich
Petroläther:	„	Benzol:	„ „
Eisessig:	löslich	Toluol:	„ „
Kalilauge:	„	Alkohol:	löslich
Phenol:	„	Amylalkohol:	Spuren löslich
Aceton:	kaum löslich	Methylalkohol:	„ „

I. Verseifung der Ester: Ungefähr 500 g des roten Harzes erhitzte ich fast 3 Monate lang in gespannten Dämpfen. Erst nach dieser Zeit war die Hydrolyse beendigt und konnte ich aus der alkalischen Lösung nach Uebersättigung mit Säure die zum Ester gehörige, resp. aus ihm abgespaltene krystallisierte Säure nachweisen. Weit schneller gelingt die Verseifung, wenn man durch die alkalische Lösung des Harzes heifse Wasserdämpfe leitet. Diese von Tschirch eingeführte Methode der Verseifung giebt vorzügliche und sehr schnelle Resultate. Auf diese Art war die Hydrolyse schon nach 8 Tagen beendet. Dieselbe liefert 3 Körper:

I. Die krystallinische Säure, II. den zugehörigen Alkohol, III. bei der Verseifung übergehende, mit den Wasserdämpfen flüchtige Stoffe.

I. Die krystallinische Säure. Nach beendigter Verseifung übersättigte ich die dunkelbraune alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure und schüttelte das vom ausfallenden Alkohol erhaltene

Filtrat mit Aether aus, und zwar so lange, als noch Anteile vom Aether aufgenommen wurden. Die ätherische Lösung dampfte ich ein und überliefs sie der Selbstverdunstung und Krystallisation. Es resultierten braune Krystalle, und zwar in reichlicher Menge, so dafs das ganze zu einem Krystallbrei erstarrte. Ich nahm mit heifsem Wasser auf, liefs auskrystallisieren, löste wiederum und liefs nochmals auskrystallisieren. Auf diese Weise erhielt ich die Säure blendend weifs mit einem Schmelzpunkt von 126°. Um dieselbe ganz rein zu erhalten, versuchte ich die Sublimation und zwar bei äufserst geringer Temperatur. Nach einigen Tagen erhielt ich eine grofse Menge prachtvoller, fast 2 cm langer Nadeln, die nun den Schmelzpunkt 121° zeigten. Mit Eisenchlorid, Silbernitrat und Kupfersulfat erhielt ich erst nach der Neutralisation mit Ammoniak eine Fällung. Ich schlofs aus dem Schmelzpunkt und diesen Reaktionen auf Benzoesäure und führte die Elementaranalyse aus. Noch sei erwähnt, dafs weder die rohe, ungereinigte Säure, noch die ausgeschüttelte, salzsaure Flüssigkeit eine Reaktion auf Zimmtsäure vermittels Kaliumpermanganat gaben.

Die Elementaranalyse im Sauerstoffstrom über Cu O ergab folgende Zahlen:

	Gefunden:			Berechnet für Benzoesäure:
	I.	II.	III.	$C_6 H_5 COO H$:
C	68,48	68,48	68,84	68,85
H	5,02	4,99	5,0	4,92
O	26,50	26,53	26,16	26,23

Die erhaltene Säure war demnach Benzoesäure: $C_6H_5.COOH$.

II. Der aus der Verseifung erhaltene Alkohol: Bei der Uebersättigung der alkoholhaltigen Kalilauge mit Salzsäure fiel der Alkohol selbst als brauner amorpher Körper aus. Tschirch hat allen diesen, bei der Verseifung von Harzen entstehenden Alkoholen oder alkoholartigen Körpern den Namen „Resinole" bez. „Resinotannole" gegeben und zwar aus dem Grunde, weil dieselben neben dem Alkoholcharakter auch noch Gerbstoffcharakter tragen. So giebt auch das Dracoresinotannol mit Eisenchlorid einen braunschwarzen, mit Bleiacetat einen hellbraunen und mit Kaliumbichromat einen rotbraunen Niederschlag. Es sind das Reaktionen, welche Tschirch als speziell charakteristisch für die Resinotannole erkannt hat und die z. B. Galbaresinotannol, Benzoresinotannol u. and. m. auch geben.

Das Dracoresinotannol stellt ein hellbraunes, amorphes Pulver dar, welches im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in Aether schwer löslich ist. Leicht löslich ist es in Alkohol, in Kali- und Natronlauge, Eisessig, Schwefelsäure, unlöslich in Essigäther und Petroläther.

Den Schmelzpunkt des Dracoresinotannols konnte ich nicht ermitteln, da bei 100—105° wohl eine Erweichung eintrat, dann aber ohne Schmelzen eine Schwärzung und Zersetzung erfolgte. Das optische Verhalten des Dracoresinotannols konnte ich, da es in Schwefelsäure mit prachtvoller roter Farbe löslich war, durch folgende Reaktion feststellen.

Schwefelsäure löst rot, schwach opalescierend im auffallenden Licht. Läſst man zur alkoholischen Lösung des Tannols tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure zuflieſsen, so tritt in dünner Schicht eine braungrüne Farbe auf, die Lösung scheidet schlieſslich einen braunen Körper ab. Mit Salzsäure wird die alkoholische Lösung intensiv gelb, in Wasser scheidet sowohl die Salzsäure, wie schwefelsaure Lösung braune Flocken ab.

Das Spektrum der schwefelsauren Lösung des Dracoresinotannols zeigt folgendes:

Dünne Schichten, welche im durchfallenden Lichte gelb erscheinen, absorbieren Blau und Violet. Bei steigender Schichtendicke rückt die Endabsorption gegen rot vor und reicht, wenn die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte orangefarben ist, bis etwa $\lambda = 0{,}520\ \mu$. Bei weiterer Steigerung der Schichtendicke erscheint die Flüssigkeit im durchfallenden Licht rot und läſst, spektralanalytisch geprüft, nur rot und orange durch. Bänder sind nicht sichtbar.

1. Elementaranalyse des Dracoresinotannols: Die Verbrennungen desselben im Sauerstoffstrom über Cu O ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$C_4 H_5 O$
C	70,14	70,35	70,25	70,23	70,51
H	6,74	6,70	6,82	6,69	6,80
O	23,12	22,94	22,93	23,08	22,69

Es berechnet sich aus diesen Werten die einfache Formel: $C_4 H_5 O$

2. Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult: Da das Dracoresinotannol in Phenol mit hellrosa Farbe, klar und leicht

löslich war, konnte ich die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode ausführen. (Benzoresinotannol löste sich z. B. so dunkelfarbig in Phenol, dafs ein genauer Erstarrungspunkt nicht ermittelt werden konnte.) [Vergl. Tschirch und Lüdy Arch. d. Pharm. 1892.]

Sechs Bestimmungen ergaben im Mittel:

Gefunden:	Berechnet für $2 \times C_4H_5O$ (= 69)
142,0	138,0

Es beträgt demnach die Molekularformel des Dracoresinotannols das doppelte der aus den Elementaranalysen berechneten Formel, also $C_8H_{10}O_2$

Es ist bei diesem Resultat bemerkenswert, dafs das Dracoresinotannol, nicht, wie die meisten der Resinotannole, sechs Kohlenstoffatome enthält, oder ein mehrfaches von sechs, sondern abweichend acht. Tschirch hat über die interessanten Beziehungen dieser Resinotannole auf der Naturforscherversammlung in Wien 1894 einen ausführlichen Vortrag gehalten und gezeigt, dafs von den bis jetzt unter seiner Anleitung untersuchten Harze die meisten Resinotannole mit sechs Kohlenstoffatomen lieferten. Eine Ausnahme machte bisher das Toluresinotannol $C_{17}H_{18}O_5$, zu welchem sich nun auch das Dracoresinotannol gesellt.

3. Acetylierung des Dracoresinotannols. Ich löste ungefähr 20 g des Tannols in Eisessig, fügte frisch geschmolzenes Natriumacetat hinzu und Essigsäureanhydrid.

Bei der mehrstündigen Erwärmung trat unter lebhafter Reaktion eine Dunkelfärbung und Ausscheidung von dunkelgefärbten Harzflöckchen ein. Ich unterbrach auf diesem Punkte die Acetylierung und gofs die nach dem Erkalten fast klare Lösung in Wasser ein. Das Acetylderivat fiel in dunkelbraunen Flocken aus, die ich auf einen Filter sammelte.

Nach sorgfältigem Auswaschen bis zur Entfernung der letzten Spuren Essigsäure, trocknete ich das Produkt ohne Anwendung von Wärme im Schwefelsäureexsiccator und prüfte, ob ein Acetylderivat entstanden war. Zu diesem Zwecke verseifte ich einige Gramm des braunen Pulvers mit Kalilauge, machte mit Phosphorsäure sauer und destillierte ab. Das braune Pulver gab starke Kakodylreaktion und das Destillationsprodukt roch deutlich nach Essigsäure und reagierte

stark sauer. Es war also eine Acetylierung erfolgt und somit der Alkoholcharakter des Dracoresinotannols bewiesen, der Gerbstoffcharakter war schon durch die oben angeführten Reaktionen ermittelt worden. Das Dracoresinotannol rechnet also mit Recht zu den eigentlichen „Resinotannolen".

4. Elementaranalyse des Acetyldracoresinotannols. Dieselbe ergab im Sauerstoffstrom über Cu O ausgeführt folgende Zahlen:

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_8 H_9 O_2 . CH_3 . CO$
C.	73,73	73,47	73 20
H.	7,22	7,26	7,32
O.	19,05	19,27	19,48

Die erhaltenen Zahlen stimmen für die doppelte Formel, bestätigen also die Molekulargewichtsbestimmung Demnach kommt dem Acetylderivat folgende Formel zu $C_8 H_9 O_2 . CH_3 . CO$.

5. Reduktion des Dracoresinotannols. Um von dem dunkelgefärbten Resinotannol vielleicht zu einem farblosen Körper zu gelangen, trug ich in heifse Gemische von einerseits Zink und Salzsäure und andererseits Zinn und Essigsäure allmählich die alkoholische, konzentrierte Lösung des Dracoresinotannols ein. Selbst nach tagelangem Erhitzen konnte ich keine Entfärbung erreichen. In Wasser eingegossen und sorgfältig ausgewaschen, erhielt ich das Ausgangsmaterial unverändert wieder. Ebenso erfolglos war die Reduktion in alkalischer Flüssigkeit.

6. Oxydation des Dracoresinotannols mit Salpetersäure. Ich trug in heifse konzentrierte Salpetersäure einige Gramm des Tannols ein. Unter starker Reaktion wurde dasselbe gelöst und es resultierte in Wasser eingegossen eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit, die auch bei starker Verdünnung mit Wasser klar blieb. Ich stumpfte die Salpetersäure ab und versuchte einen Seidenfaden mit der Flüssigkeit zu färben. Die gelbe Farbe haftete leicht auf dem Faden, denselben sichtbar direkt färbend. Diese Eigenschaft kommt der Picrinsäure zu, welche ich bei dieser Oxydation schon deshalb erwartet hatte, weil fast alle Harze entweder Picrinsäure, also Trinitrophenol, oder Styphninsäure, also Trinitroresorcin geben.

Nach dem Einengen der Flüssigkeit setzte ich Cyankali im Ueberschufs zu und erhielt sofort eine prachtvolle rote Farbe der Flüssigkeit. Nach einigen Tagen hatten sich am Boden deutlich mit der Lupe wahrnehmbare Krystalle von Picrocyaminsäure abgeschieden.

Dracoresinotannol liefert also bei der Oxydation mit Salpetersäure Picrinsäure $C_6 H_2 (NO_2)_3 . OH$.

7. Kaliumverbindung des Dracoresinotannols. Die alkalische Lösung des Tannols liefs selbst bei konzentrierter Lösung keine Kaliumverbindung fallen, auch beim Eindampfen zur Trockne resultierte nur eine stark Kaliumhydroxyd haltige schmierige Masse. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang mir die Abscheidung des Kaliumsalzes dadurch, dafs ich zu einer konzentrierten, erwärmten, alkoholischen Tannollösung tropfenweise alkoholische Kalilauge zufügte und erkalten liefs. Die amorphe, ausgeschiedene Masse sammelte ich auf einem Filter und wusch dieselbe mit konzentriertem Alkohol solange aus, bis die Waschflüssigkeit neutral reagierte und farblos war.

Das auf diese Weise dargestellte Kaliumsalz war hellbraun amorph, leicht wasserlöslich, in Alkohol unlöslich, verhielt sich also jetzt umgekehrt, als das Ausgangsmaterial. Es war nicht ohne Asche flüchtig, letztere gab starke Kaliumreaktion.

Leider zeigte das Kaliumsalz des Dracoresinotannols — ähnlich wie das Benzoresinotannolkalium (Tschirch und Lüdy, Archiv d. Pharm. 1892) — eine sehr grofse Unbeständigkeit; schon nach geraumer Zeit, behufs Trocknen in den Exsiccator aufbewahrt, zersetzte es sich, gab an Alkohol wieder Alkali ab und färbte ersteren dunkelrot, indem sich das freigewordene Tannol löste. Auch war es nur trübe in Wasser löslich geworden.

Unter diesen Umständen mufste ich von einer quantitativen Kaliumbestimmung absehen.

Das Dracoresinotannol verbindet sich demnach schwer mit Kalium und nur zu der unbeständigen Verbindung $C_8 H_9 O \cdot OKa$.

8. Pyrogene Spaltung des Dracoresinotannols. Ich unterwarf ungefähr 300 g derselbe der trockenen Destillation und erhitzte solange, bis eine völlig schwarze Kohle restierte und keine Flüssigkeit mehr überging Das Re-

sultat war ein stark aromatisch riechendes, dunkel gefärbtes Destillat, welches sich in eine leichtere und schwerere Flüssigkeit trennte. Um nun die Phenole von den Kohlenwasserstoffen zu trennen, löste ich das ganze Destillationsprodukt in Aether und schüttelte mit wässriger Kalilauge aus. Aus letzterer schied ich die Phenole mit Säure ab, schüttelte wieder mit Aether aus und stellte zur Krystallisation bei Seite.

a) Kohlenwasserstoffe:

Die völlig vom Aether befreiten Kohlenwasserstoffe unterwarf ich der fraktionierten Destillation und erhielt folgende Fraktionen:

1. 80—100° helle Flüssigkeit, benzolähnlich riechend,
2. 100—120° „ „
3. 140—150° etwas gefärbte Flüssigkeit,
4. 200—220° dunkel gefärbte, dicke Oeltropfen.

Untersuchung von Fraktion 1: Dieselbe konnte Benzol (80°) enthalten und wurde mit Salpetersäure erwärmt. Es trat sofort eine heftige Reaktion ein unter Abscheidung eines Oeles, welches stark nach Bittermandelöl roch und Nitrobenzol war. Fraktion 1 enthielt also: Benzol C_6H_6.

Untersuchung von Fraktion 2: Diesselbe konnte Toluol (110°) enthalten und versuchte ich zum Nachweis desselben die Oxydation zu Benzoesäure. Ich löste zu diesem Zwecke Kaliumbichromat in Wasser, fügte die Hälfte von Fraktion 2 hinzu, schüttelte im Scheidetrichter tüchtig um und fügte allmählich konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Nach 12 Stunden war die Chromsäure zur grünen Chromoverbindung reduziert worden und auf der Flüssigkeit schwamm ein Krystallbrei. Ich schüttelte mit Aether aus, verdampfte diese Lösung und nahm mit heifsem Wasser auf. Auf diese Weise resultierte die Benzoesäure in völlig weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 120° (unkorr.) Fraktion 2 enthielt also: Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$.

Untersuchung von Fraktion 3: Dieselbe konnte Styrol, resp. Metastyrol (146°) und Phenylacetylen (142°) enthalten. Um ersteres nachzuweisen, fraktionierte ich nochmals sorgfältigst, um jede Spur Toluol zu entfernen und oxydierte wiederum mit Chromsäure. Auch diesmal erhielt ich Benzoesäure und zwar, der Menge nach zu schliefsen, nicht von eventuell noch vorhandenen Toluolresten herrührend, sondern von Styrol. Ich glaube deshalb auf Styrol

schliefsen zu dürfen. Um Phenylacetylen nachzuweisen, löste ich den Rest der Fraktion 3 in Schwefelsäure, liefs mehrere Stunden stehen und versetzte die Lösung mit viel Wasser. Schon nach kurzer Zeit trat der charakteristische Acetophenongeruch: $C_6H_5 — CO — CH_3$ auf. Fraktion 3 enthielt also wahrscheinlich: Styrol $C_6H_5 \cdot HC = CH_2$ und Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$.

Untersuchung von Fraktion 4: Dieselbe roch intensiv nach Kreosot, und die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung.

Da das Kreosot resp. seine beiden Hauptbestandteile: Guajacol als der Monomethyläther des Brenzcatechins $C_6H_4O.CH_3.OH$ und Kreosol als der Monomethyltherdes Homobrenzcatechins: $C_6H_3.CH_3.OCH_3.OH$ diese Farbenreaktion geben und der Geruch deutlich auf Kreosots deutete, so ist die Anwesenheit der beiden obengenannten Monomethylester in Fraktion 4 wahrscheinlich. Fraktion 4 enthielt also wahrscheinlich Guajacol $C_6H_4 \langle {OCH_3 \atop OH}$ und Kreosol $C_6H_3CH_3 \langle {OCH_3 \atop OH}$

b) Phenole. Aus der ätherischen Lösung der Phenole war unterdessen ein Krystallbrei von braungefärbten Krystallen — soviel ich mit der Lupe sehen konnte von verschiedenen Krystallformen — abgeschieden worden. Vorproben ergaben, dafs ein Teil der wässerigen Lösung durch Bleiacetat gefällt wurde, ein anderer Teil in Lösung blieb. Ich zog zur Trennung die braunrote krystallinische Masse mit heifsem Wasser aus und versetzte mit Bleiacetatlösung. Die Fällung filtrierte ich ab, suspendierte sie in Wasser und zersetzte sie nnter Schütteln im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure Nach einstündigem Stehen hatte sich das Bleisulfat abgesetzt und konnte gut von demselben abfiltriert werden. Das Filtrat engte ich ein und überliefs es der Krystallisation. Ich erhielt fast weifse Nädelchen, die sich an der Luft beim Trocknen bräunlich färbten und den Schmelzpunkt 128° zeigten. Eisenchlorid gab eine rote Färbung, Ferrosulfat nur eine Trübung, beide gemischt eine dunkelblaue Farbe. Es sind dieser Schmelzpunkt, die Fällbarkeit durch Bleiacetat und die Eisensalzreaktionen charakteristisch für Pyrogallol. Aufserdem gab die alkoholische Lösung dieser Ksystalle durch Einleiten von Sauerstoff sofort Braunfärbung. Der Bleiacetatniederschlag enthielt also Pyrogallol: $C_6H_3(OH)_3$

Die vom Bleiacetatniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit engte ich ein und überliefs sie der Krystallisation. Auch hier erhielt ich Krystallnadeln, welche aber den Schmelzpunkt 117° zeigten und somit auf Resorcin hinwiesen, und das umsomehr, als Resorcin durch Bleiacetat nicht gefällt wird. Die wässerige Lösung einiger Krystalle wurde mit Bromwasser versetzt, wodurch eine Fällung eintrat. Einige andere Krystalle erwärmte ich mit Phtalsäureanhydrid und erhielt die Farbstoffreaktion des Fluoresceïns. Ebenso wurde durch salpetrige Säure, nach 12 stündigem Stehenlassen und Zusatz einer geringen Menge Ammoniak eine stabile blaue Färbe erzeugt. Die Reaktionen beweisen zur Genüge, dafs der Körper Resorcin war. Die von den Resorcin-Krystallen abgegossene Lauge schüttelte ich mit Aether aus und konstatierte beim Verdampfen desselben den Geruch von Essigsäure. Die von der Aetherausschüttelung zurückgebliebene Flüssigkeit roch stark phenolartig, wie rohe Karbolsäure und war noch gelb gefärbt. Ich entfärbte sie durch Digerieren mit Tierkohle und erhielt ein fast farbloses Filtrat, welches schwach nach reiner Karbolsäure, ähnlich wie Karbolwasser roch. Ich identificierte das Phenol folgendermafsen: Eisenchlorid gab eine violette Farbe, die auf Zusatz von Glycerin verschwand. Bromwasser gab eine hellgelbliche Fällung. Beim Schichten der wässrigen Lösung mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure trat eine rote Zone auf. Mit Bromwasser und vorsichtig mit Ammoniak versetzt, gab die wässerige Lösung eine Blaufärbung, die durch Säuren in rot überging. Somit war auch Phenol erwiesen.

Die vom Bleiacetat nicht gefällte Lösung enthielt also: Resorcin $C_6H_4(OH)^2$, Phenol $C_6H_5.OH$, Essigsäure CH_3COOH.

Noch sei erwähnt, dafs die wässerige Lösung auch mit Vanillin und Salzsäure eine Rotfärbung gab, was auf Spuren von Phloroglucin deutet.

Die pyrogene Spaltung von Dracoresinotannol ergab also:

Kohlenwasserstoffe.	Phenole:
Benzol C_6H_6	Phenol C_6H_5OH,
Toluol $C_6H_5CH_3$	Resorcin $C_6H_4(OH)_2$,
Styrol $C_6H_5HC=CH_2$	Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$,
Phenylacetylen $C_6H_5.C\equiv CH$.	Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$.
	Essigsäure CH_3COOH
	Kreosot (?)

Da diese Körper auch zum Teil bei der trockenen Destillation von Drachenblut gewonnen wurden, (vergl. Einleitung), so ist mit

obigem Versuch bewiesen, dafs sie ihre Entstehung dem Resinotannol verdanken.

III. Die bei der Verseifung erhaltenen flüchtigen Körper: Bei der Verseifung des reinen roten Harzes, welches erstens Benzoesäure und zweitens Dracoresinotannol gegeben hatte, also Benzoesäuredracoresinotannolester $C_8 H_5 . COO C_8 H_9 O$ enthalten mufs, gingen von Anfang der Verseifung an mit den Wasserdämpfen rote Oeltropfen über, welche auf dem wässerigen Destillat schliefslich als ölige Schicht schwammen. Diese roten Tropfen rochen sehr charakteristisch, ohne dafs ich den Geruch hätte bestimmt identifizieren können, und hörten auf überzugehen, als die Verseifung beendet war, also Benzoesäure nicht mehr abgespalten wurde. Ich schüttelte das wässerige Destillat mit Aether aus und erhielt einige Gramm einer schön riechenden roten Flüssigkeit. Ich verdanke es einer Anregung des früheren Assistenten des pharm. Instituts, Herrn Dr. O. Oesterle, dafs ich diesen ölartigen Körper auf ein Keton hin untersuchte. Beim Vergleich dieser Flüssigkeit trat nämlich eine aufserordentliche Aehnlichkeit mit Acetophenon $C_6 H_5 CO . C H_3$, welches sich unter dem Namen „Hypnon“ in konzentrierter Lösung als Schlafmittel im Handel befindet, zu Tage.

Ich unterwarf nun zuerst die ölige Flüssigkeit einer fraktionierten Destillation und bemerkte, dafs die bei weitem gröfsten Mengen bei 200° übergingen. Es resultierte eine völlig farblose Flüssigkeit, die intensiv nach Acetophenon roch, in Alkohol, Aether, Petroläther löslich und stickstofffrei war. Da das Acetophenon bei 200° siedet, so konnte diese Fraktion solches enthalten. Um dasselbe zu identifizieren und von den Verunreinigungen zu trennen, stellte ich das Acetophenonoxim $C_6 H_5 C . NOH . CH_3$ dar indem ich diese Fraktion mit salzsaurem Hydroxylamin einige Stunden am Rückflufskühler erwärmte. Schon aus der wässerigen Flüssigkeit krystallisierten lange, farblose Nadeln aus, welche in der Krystallform völlig verschieden vom salzsauren Hydroxylamin waren und in Wasser sich unlöslich erwiesen. Ich trennte nun im Scheidetrichter die wässerige Lösung von der obigen und den ausgeschiedenen Krystallen und schüttelte mit Petroläther aus. Die Lösung in Petroläther engte ich ein und stellte zur Krystallisation bei Seite. Schon am nächsten Tage hatten

sich prachtvolle lange Nadeln — von fast 3 cm Länge — abgeschieden.

Ich liefs vollständig auskrystallisieren und trocknete die Nadeln bis sie ganz weifs und rein geworden. Durch mehrfaches Umkrystallisieren wurden alle Spuren einer Verunreinigung entfernt und zeigte das Produkt starken Stickstoffgehalt. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag bei 59°, was für das Hypnonoxim resp. Acetophenonoxim $C_6H_5C.NOH.CH_3$ stimmt.

Da ich es vorzog, das Oxim wieder zu zersetzen und das stickstofffreie Acetophenon der Elementaranalyse zu unterwerfen, so erwärmte ich das Oxim einige Zeit mit verdünnter Säu!e und liefs ruhig einige Tage stehen. Währenddessen hatte sich das regenerierte Acetophenon in obiger Schicht auf der Flüssigkeit gesammelt. Ich trennte im Scheidetrichter und fraktionierte das obige Produkt genau bei 200°. Es resultierte wiederum eine helle farblose Flüssigkeit, die intensiv nach Acetophenon roch und nun der Verbrennung unterworfen wurde. Die erhaltene Flüssigkeit war N frei.

A. Elementaranalyse der Acetophenons: Dieselbe ergab im Röhrchen verbrannt über Kupferoxyd folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_5CO.CH_3$:
C	79,80	80,0
H	6,70	6,6
O	13,50	13,33

Diese Werte stimmen für Acetophenon und hatte sich thatsächlich bei der Verseifung flüchtiges Keton gebildet. Die ölige mit den Wasserdämpfen übergehende Flüssigkeit ist demnach: Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$

B. Die Entstehung des Acetophenons: Ehe ich zur Diskussion der Frage, wie sich das Acetophenon aus dem roten Harz bildet, übergehe, mufs ich vorher einige Thatsachen anführen, welche für diese Diskussion von grundlegender Bedeutung sind:

I. Acetophenon tritt nur auf bei der Verseifung mit *wässerigem* Kali.

II. Acetophenon tritt nicht auf bei der Verseifung mit *alkoholischem* Kali.

III. In beiden Fällen resultiert Benzoesäure und Dracoresinotannol.

IV. Nach dem Ausfällen des Resinotannols und Entfernen der Benzoesäure mit Petroläther, konnte ich nach Eindampfen der wässerigen Flüssigkeit, wie sie bei der Verseifung mit wässerigem Kali resultierte, Spuren von Essigsäure nachweisen.

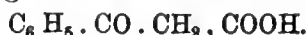
Die bei der alkoholischen Verseifung resultierende Flüssigkeit gab nach Abzug des Weingeistes gleichfalls und zwar stärkere Essigsäurereaktion.

V. Das sumatranische Drachenblut enthält keine Zimtsäure (vergl. sub Benzoesäure), auch keine Oxysäuren, wie sie beispielsweise im Acaroidharz: Zimtsäure und Oxyzimtsäure (Cumarsäure), nebeneinander vorkommen.

Aus den sub I und II angeführten Thatsachen schlofs ich, dafs eine Verbindung im roten Harz vorhanden sein müfste oder gebildet würde, welche ähnlich dem Acetessigester eine „Keton-“ Spaltung mit wässerigem Kali und eine „Säure“ Spaltung mit alkoholischem Kali erleiden könne.

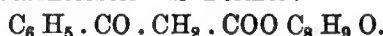
Da ich Benzoesäure und (nach sub IV. erwähnter Untersuchung) bei der wässerigen Verseifung nur Spuren, bei der alkoholischen Verseifung hingegen deutliche Essigsäurereaktion erhalten hatte, so lag die Vermutung nahe, dafs eine der Acetessigsäure analoge Verbindung, die Benzoylessigsäure, resp. deren Dracoresinotannolester vorliege. Die erhaltenen Thatsachen sprechen dafür. Sie zeigen eine analoge „Keton-“ und „Säure“ Spaltung des Benzoylessigsäureesters, wie der Acetessigester.

Der Benzoylessigsäure kommt die Formel zu:



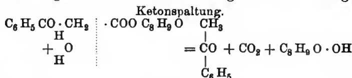
$$C_6H_5 . CO . CH_2 . COOH.$$

Ihrem Resinotannolester die Formel:



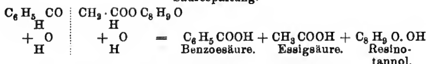
$$C_6H_5 . CO . CH_2 . COO\, C_8H_9O.$$

Die Spaltung mit wässrigem Kali läfst Acetophenon, Kohlensäure und Alkohol erwarten, diejenige mit alkoholischem Kali Benzoesäure, Essigsäure und Alkohol, wie folgende Formeln zeigen:



Benzoylessigsäuredracoresinotannolester in Acetophenon + Kohlens. + Dracoresinotannol.

Säurespaltung.

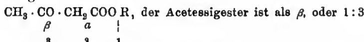


$$C_6H_5CO \;\vdots\; CH_2 \cdot COO\,C_8H_9O$$
$$\begin{matrix} H \\ +\,O \\ H \end{matrix} \;\vdots\; \begin{matrix} H \\ +\,O \\ H \end{matrix} = C_6H_5COOH + CH_3COOH + C_8H_9O.OH$$

Benzoesäure. Essigsäure. Resinotannol.

Diese Produkte wurden bei der wässerigen und alkoholischen Verseifung nach den sub I—IV beschriebenen Resultaten thatsächlich erhalten. Die wässerige Verseifung gab nur noch Spuren der zur Bildung von Acetophenon verwandten Essigsäure, die alkoholische Verseifung hingegen deutliche Essigsäurereaktion, das Reaktionsprodukt der „Säure"spaltung.

Geht man nun wieder, die Analoga mit dem Acetessigester verfolgend, einen Schritt weiter und setzt an Stelle der „K e t o n"-Formel die „E n o l"Formel, so gelangt man zu einer sehr interessanten Beziehung zur Zimtsäure:



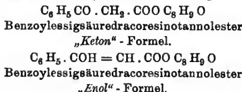
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2\,COO\,R$, der Acetessigester ist als β, oder 1 : 3
$\beta \quad \alpha \quad |$
$3 \quad 2 \quad 1$

Ketonsäure tautomerisationsfähig, d. h. die Ketonsäure geht durch Wanderung des labilen Wasserstoffs in eine ungesättigte Alkoholsäure über, erstere Form ist die „Keton"Formel, letztere die „Enol" Formel. Beim Natracetessigester ist es bekanntlich noch unentschiede ob er Keton- oder Enolformel hat:



$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2\,COO\,R$ — Acetessigester: „K e t o n" Formel.
$CH_3 \cdot C.OH : CH.COO\,R$ — Acetessigester: „E n o l"Formel

Da die von mir angenommene Benzoylessigsäure, resp. deren Tannolester eine β oder 1 : 3 Ketonsäure ist, so ist sie ebenfalls tautomerisationsfähig, wie folgendes Schema zeigt:



$$C_6H_5CO\,.\,CH_2\,.\,COO\,C_8H_9O$$
Benzoylessigsäuredracoresinotannolester
„Keton" - Formel.

$$C_6H_5\,.\,COH = CH\,.\,COO\,C_8H_9O$$
Benzoylessigsäuredracoresinotannolester
„Enol" - Formel.

Es ist nun interessant zu sehen, dafs man bei dieser „Enol"-Formel eine Zimtsäure, und zwar eine im aliphatischen Rest hydroxylierte Zimtsäure vor sich hat.

Während die Oxyzimtsäure-(Cumarsäure) kernhydroxyliert ist ist die Oxydation bei dieser Verbindung in der Seitenkette erfolgt,

nnd eine „Phenyl-β-monoxyacrylsäure" resp. deren Ester gebildet worden. $C_6H_5 . C . OH = CH . COOH . (R)$.

Wie schon snb IV erwähnt, konnte ich keine Zimtsäure im sumatranischen Drachenblut nachweisen, während frühere Forscher (vergl. Einleitung) dieselbe teils fanden, teils nicht finden konnten, die Ansichten also geteilt waren. Nimmt man an, daſs in der Droge je nach den äuſseren Verhältnissen — wie bei den meisten Harzen an der Lnft eine Veränderung, meist eine Oxydation stattfindet — anch eine Oxydation der ursprünglich vorhandenen Zimtsäure im Drachenblut vor sich geht, so erklärt sich anch die verschiedene Ansicht der Forscher: Die einen hatten eine Droge vor sich, bei der die Oxydation noch nicht erfolgt war, erhielten also Zimtsäurereaktion, die anderen hatten eine Droge vor sich, bei welcher die Oxydation schon erfolgt war, erhielten also keine Zimtsäure. Dieser Fall läge auch beim sumatranischen Drachenblut vor. Ich hatte Zimtsäure nicht gefunden, erhielt aber Acetophenon, und das macht meine Vermntung wahrscheinlich, daſs sich die ursprünglich vorhandene Zimtsäure oxydiert hatte und bei der Behandlung mit wässrigem Kali als tautomere Verbindung: „Benzoylessigsäure" auftrat und dann Acetophenon lieferte.

Eine weitere Anschauung über das Entstehen des Acetophenons wäre die, daſs sich Essigsäure abspaltete zngleich mit Benzoesäure, und diese beiden in statu nascendi sich zu Benzoylessigsäure vereinigten. Die Abspaltung von Essigsäure gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daſs bei der Verseifung anderer Drogen, z. B. von Galbanum, auch Fettsäuren in geringer Menge erhalten wurden. (Tschirch und Conrady, Arch. d. Pharm. 1893.) Weiterhin spricht dafür, daſs die Acetophenonbildung am Anfang der Verseifung beginnt und mit Ende derselben aufhört.

Ein analog ansgeführter Versuch durch Einleiten von Wasserdämpfen in eine alkalische Lösung von einem Essigsäureester und einem Benzoesäureester ergab keine Spur Acetophenon.

Es erscheint mir diese Anschauung deshalb unhaltbar, und fielen bei dieser auch die interessanten Beziehungen zur Zimtsäure weg.

Eine weitere Frage ist nun die: Ist die ganze Menge des reinen roten Harzes der Dracoresinotannolester der ans der Phenyl-

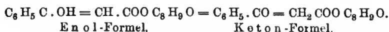
β-acrylsäure durch tautomere Umlagerung entstehenden Benzoylessigsäure oder ist auch Benzoesäureresinotannolester vorhanden?

Wäre die ganze Menge des roten Harzes Benzoylessigsäureester, so dürften aufser Kohlensäure, Acetophenon und Resinotannol keine anderen Produkte auftreten. Der Berechnung nach liefern aufserdem 100 g des Benzoylessigesters rund 40 g Acetophenon. Ich erhielt aus 400 g reinem Harz nur einige Gramm Acetophenon und aufserdem die nicht zur Spaltung gehörige Benzoesäure. Es mufs also eine sehr geringe Menge Benzoylessigsäure vorhanden sein und aufserdem Benzoesäuredracoresinotannolester, welcher die auftretende Benzoesäure abspaltet. Dafs Acetophenon zu Benzoesäure oxydiert würde, und die erhaltene Säure auf Rechnung einer Acetophenonoxydation zu setzen wäre, ist schon durch die geringe Menge Essigsäure widerlegt, welche neben der Benzoesäure bei der „Säure"-Spaltung mit alkoholischem Kali auftritt. Der Berechnung nach müfsten 100 g Benzoylessigsäure bei der Säurespaltung ca. 20 g Essigsäure liefern, es wurden aber nur sehr geringe Mengen erhalten, woraus sich ergiebt, dafs nur eine sehr kleine Menge Benzoylessigsäure vorhanden ist und die Benzoesäure, welche nebenbei bei der Ketonspaltung auftritt, ebenso wie die grofse Menge Benzoesäure, welche bei der Säurespaltung erhalten wird, auf Kosten eines in gröfserer Menge im roten Harz gebildeten Benzoesäuredracoresinotannolesters zu setzen ist.

Es besteht demnach das reine rote Harz des Drachenblutes wahrscheinlich aus der in sehr geringer Menge vorhandenen Oxyzimtsäure, welche durch Umlagerung in Benzoylessigsäure, resp. den Dracoresinotannolester übergeht und zur gröfsten Menge aus dem Dracoresinotannolester der Benzoesäure.

Folgende 3 Phasen würden wahrscheinlich bei der „wässrigen" Verseifung stattfinden:

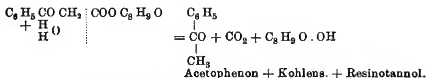
I. Umlagerung der Oxyzimtsäure: Phenyl-β-oxyacrylsäure in die tautomere Benzoylessigsäure, resp. deren Dracoresinotannolester.



$$C_6H_5C.OH = CH.COO\,C_8H_9O = C_6H_5.CO = CH_2COO\,C_8H_9O.$$

Enol-Formel. Keton-Formel.

II. Ketonspaltung des Benzoylessigsäuredracoresinotannolesters:

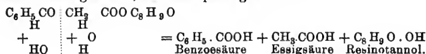


III. Verseifung des Benzoesäuredracoresinotannolesters:

$C_6 H_5 COO . C_8 H_9 O + KOH = C_6 H_5 COO Ka + C_8 H_9 O . O Ka.$

Benzoesaures Kali, Resinotannol-kalium.

Bei der Verseifung des roten Harzes mit alkoholischem Kali würden sich die Reaktionen I. und III. wiederholen, nur II. würde sich anders gestalten, da Säurespaltung eintritt:



Das reine rote Harz des Drachenblutes besteht also aus:

Benzoesäuredracoresinotannolester

$C_6 H_5 COO C_8 H_9 O$ und

Benzoylessigsäuredracoresinotannolester

$C_6 H_5 CO . CH_2 COO C_8 H_9 O.$

Letzterer ist wahrscheinlich in der Form der Oxyzimtsäure vorhanden:

Phenyl-β-Monooxyacrylsäuredracoresinotannolester $= C_6 H_5 . C . OH = CH . COO C_8 H_9 O.$

Durch die Güte des Herrn Prof. Schär-Strafsburg erhielt ich zur nachträglichen Untersuchung noch 3 Proben von Drachenblutsorten leider in so geringen Mengen, dafs ich nur einige Reaktionen ausführen konnte. Es waren folgende 3 Sorten:

1. Palmendrachenblut aus Banejrmasin (Borneo),
2. Socotrinisches Drachenblut sogen. vera von Dracaena Ombet et Kotschy,
3. Socotrinisches Drachenblut sicut dicta von Dracaena Chizantha B.

Ich verseifte die 3 Sorten und versuchte Zimtsäure nachzuweisen, was mir — bei der allerdings geringen Menge der Untersuchungsobjekte — nicht gelang. Hingegen gaben sie alle drei bei der Verseifung Benzoesäure. Um die Bildung von Acetophenon zu

beweisen, war wiederum die Menge nicht im Entferntesten ausreichend. Interessant war es mir aber, zu konstatieren, dafs die ätherische Lösung der 3 Sorten mit Alkohol versetzt einen Unterschied zeigte. Es gab nämlich nur das Palmendrachenblut aus Borneo die Dracoalbanfällung und scheint demnach der Gehalt an Dracoalban ein Charakteristikum des „Palmen"-Drachenblutes zu sein.

Der ätherische Auszug des Drachenblutes enthält also 4 Körper: Dracoalban, Dracoresen und 2 Ester. Es gelang mir im weiteren Verlauf der Untersuchung auch aus von der Aetherbehandlung zurückgebliebenen Rückständen noch 2 Körper zu isolieren, welche nachfolgend beschrieben werden sollen:

V. Aetherunlösliches Harz aus den Rückständen.

Zur Herstellung desselben erschöpfte ich Drachenblut im Percolator solange mit Aether, bis der letztere gänzlich ungefärbt ablief, eine Manipulation, die ebenso viel Zeit, wie Aether beanspruchte. Die Rückstände zog ich mit siedendem Alkohol aus und gofs diese dunkelbraune Lösung in Aether ein. Hierbei schied sich ein dunkelbraunes Harz ab, welches in Aether völlig unlöslich war und mit demselben völlig von ätherlöslichen Anteilen befreit wurde. Getrocknet erhielt ich ein Harz als rötlich-braunes, amorphes Pulver, welches frei von Stickstoff und unorganischen Stoffen war. Den Schmelzpunkt konnte ich nicht bestimmen, da der Körper erst bei 240° erweichte und dann schwarz wurde, eine Beobachtung also unmöglich machte. Die Löslichkeit des Harzes ist folgende:

Aether	unlöslich	Toluol	unlöslich
Petroläther	„	Alkohol	löslich.
Essigäther	teilw. löslich	Methylalkohol	„
Eisessig	löslich	Amylalkohol	„
Kalilauge	„	CS_2	unlöslich
Benzol	teilw. unlöslich	Chloroform	löslich

Der Körper zeigte weder Gerbstoffreaktion, noch schmeckte er bitter, sodafs die Natur eines Gerbstoffes oder Bitterstoffes ausgeschlossen zu sein scheint. Ein Versuch mit wässeriger und alkolischer Lösung ergab eine klare Lösung, jedoch keine Spaltung. Mit Säure fiel das Harz unverändert aus der alkalischen Lösung.

Leider fehlte mir das Material, um eine Acetylierung und Elementaranalyse auszuführen, man erhält aus dem Drachenblut im günstigsten Falle nur 0,5 % Ausbeute an ätherunlöslichem Harz.

VI. Phlobaphene aus Drachenblut.

Unter dem Namen „Phlobaphene“ im engeren Sinne hat bekanntlich Tschirch alle diejenigen pflanzlichen Produkte susammengefafst, welche als Oxydations- und Spaltungsprodukte von Gerbstoffen auftreten, meist durch rote oder braune Farbe ausgezeichnet sind und öfters bitteren Geschmack zeigen. Ich brauche nur an jene Produkte zu erinnern, welche in der Chinarinde, Zimtrinde, Thee, Kino u. s. w. als oxydierte Gerbstoffe das äufsere Aussehen, nämlich die Farbe bedingen. (Vergl. auch Tschirch: Indische Nutz- und Heilpflanzen sub Thee, Chinarinde, Zimtrinde, Pfeffer etc.)

Auch aus Drachenblut erhält man solche Produkte. Zur Gewinnung desselben zog ich die Rückstände, welche völlig vom ätherunlöslichen Harz befreit waren, mit verdünnter Kalilauge, Ammoniak und Salzsäure aus. Der Auszug der letzteren war fast ungefärbt, liefs beim Uebersättigen mit Lauge nur Spuren fallen und gab deutliche Oxalsäurereaktion (vergl. Einleitung sub Herberger).

Der ammoniakalische Auszug hingegen liefs mit Säure ein dunkles Produkt fallen und zwar in voluminösen Flocken. Die Menge war augenscheinlich grofs, täuschte aber sehr, denn nach dem Auswaschen und Trocknen erhielt ich nur eine sehr geringe Menge Phlobaphene. Dieselben stellten ein glänzend schwarzes, amorphes, asche- und stickstofffreies Pulver dar und gaben mit Eisenchlorid intensive Gerbstoffreaktion und zwar einen schwarzblauen, voluminösen Niederschlag. Der Geschmack des Pulvers war zusammenziehend und etwas bitter. Ebenso lieferte auch nach dem Uebersättigen mit Säure der Auszug mit verdünnter Kalilauge Phlobaphene, jedoch ist das Arbeiten mit Kalilauge aus dem Grunde nicht anzuraten, weil die ganze Masse gallertartig erstarrt und ein Abfiltrieren unmöglich macht.

Die Rückstände selbst enthielten Pflanzenreste und viele der kleinen Deckschüppchen, welche die eiförmigen Früchte von Daemonorops Draco bedecken und zwischen denen das rote Harz herausdringt.

Resultate

der Untersuchung des Palmendrachenblutes.

Es wurden erhalten:

I. Dracoalban $C_{20} H_{40} O_4$

II. Draco resen $C_{20} H_{44} O_2$.

Derivate:

1. Trinitrodracoalban $C_{20} H_{37} O_4 (NO_2)_3$
2. Triamidodracoalban $C_{20} H_{37} O_4 (NH_2)_3$.

III. Benzoesäure dracoresinotannolester

$C_6 H_5 COO \cdot C_8 H_9 O$

Daraus:

1. Benzoesäure $C_6 H_5 \cdot COO H$
2. Dracoresinotannol $C_8 H_9 O \cdot OH$.

IV. Benzoylessigsäuredracoresinotannolester

$C_6 H_5 CO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_8 H_9 O$

oder: $C_6 H_5 C \cdot OH \cdot CH \cdot COO \cdot C_8 H_9 O$ (?)

Daraus:

1. Benzoesäure $C_6 H_5 \cdot COO H$
2. Dracoresinotannol $C_8 H_9 O \cdot OH$
3. Essigsäure $CH_3 \cdot COO H$
4. Acetophenon $C_6 H_5 \cdot CO \cdot CH_3$.

V. Aetherunlösliches Harz.

VI. Phlobaphene.

VII. Rückstände.

Die prozentische Zusammensetzung ist folgende:

	Proz.
1. Dracoalban	2,5
2. Dracoresen	13,58
3. rotes Harz, Estergemisch	56,86
4. Aetherunlösliches Harz	0,33
5. Phlobaphene	0,03
6. Pflanzliche Rückstände	18,40
7. Asche	8,30
	100,00

Zum Schluss sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn PROF. DR. TSCHIRCH für die gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen!



